

**EVALUACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD DE LAMBDA-CIHALOTRINA Y
MANCOZEB EN AGUA FOTOTRATADA Y EL EMPLEO DE BIOFILTROS PARA SU
REMOCIÓN**

ALEJANDRO GOYES CASTILLO



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2014**

**EVALUACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD DE LAMBDA-CIHALOTRINA Y
MANCOZEB EN AGUA FOTOTRATADA Y EL EMPLEO DE BIOFILTROS PARA SU
REMOCIÓN**

ALEJANDRO GOYES CASTILLO

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Director

Norberto Benítez Vásquez, Dr. Sc.

Codirector

Nelson Adrián Campo, Qco.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2014**

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

ALEJANDRO GOYES CASTILLO (15-02-1991)

EVALUACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD DE LAMBDA-CIHALOTRINA Y MANCOZEB EN AGUA FOTOTRATADA Y EL EMPLEO DE BIOFILTROS PARA SU REMOCIÓN

Palabras clave:

Fotodegradación de Mancozeb
Fotodegradación de λ -cihalotrina
Foto-Fenton
Biodegradabilidad de pesticidas
Test Zanh-Wellens
Aguas agroindustriales
Oxidación biológica

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado — Evaluación de la biodegradabilidad de lambda-cihalotrina y mancozeb en agua fototratada y el empleo de biofiltros para su remoción, ha sido aprobado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad del Valle para otorgar el título de Químico a ALEJANDRO GOYES CASTILLO identificado con cédula de ciudadanía No. 1.144.042.452 de Cali.

NORBERTO BENÍTEZ VÁSQUEZ, Dr. Sc.
Director

Jurado

“La crisis es la mejor bendición que puede sucederle a las personas y países, porque trae progresos, la creatividad nace de la angustia como el día de la noche oscura”.

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a mi tía y abuela por criarme gran parte los años de mi vida.

Mi abuelo Leonardo y prima Mónica que son mis ejemplos a seguir.

A Álvaro Coy encargado del cultivo en Guacarí y Rodolfo Quintero dueño de la hacienda Zanjón del Hobo en Vije. Ya que de forma desinteresada permitieron amablemente, realizar el muestreo del suelo de sus cultivos.

Al grupo de investigación GAOX-Química, al profesor Norberto Benítez por aceptarme en su grupo de investigación y su dedicación en el desarrollo de mi parte experimental y tesis; a mis compañeros de laboratorio que siempre estuvieron disponibles a compartir su conocimiento y carisma: Diego, Karen, Luz Amparo, Adriana, Daniel y Fernando; A Adrian que desempeño una buena labor como codirector, acompañándome en la elaboración de mi parte experimental, ofreciendo su experiencia para la adecuada y satisfactoria realización de cada uno de los experimentos, por revisarme de manera muy dedicada mi anteproyecto y tesis, brindándome consejos, apoyo y conocimiento tanto investigativo como académico.

Al profesor Ruben Sanchez por su dedicación en la evaluación de mi trabajo de grado, por sus consejos, aportes y correcciones que me serán muy útiles en mi trayecto profesional.

De manera muy especial a Nataly Castro por estos valiosos e incondicionales meses en que me ha brindado su preciosa compañía, cariño, apoyo y ánimos en la realización y finalización de mi tesis.

A la ingeniera Luz Helena por su amabilidad y disposición en los muestreos del lodo activado en la PTAR Cañaveralejo.

A la universidad del Valle por sus espacios de bienestar universitario, biblioteca y académica.

A los profesores del departamento de química quienes aportaron su conocimiento, experiencias y anécdotas, con el objetivo de la formación académica, investigativa y personal.

A mis compañeros y amigos con quien compartí todo tipo de experiencias, alegrías y tristezas, que aunque nombrare a unos pocos, cada uno aportó en mi formación como profesional y personal por lo tanto le doy gracias a David, Felipe, Myleidi, Jonathan, Wargner, Isabel Fabian y Eliana (Y demás compañeros, colegas y amigos que me hace falta por nombrar).

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN.....	11
2. INTRODUCCIÓN.....	12
3. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA.	13
4. OBJETIVOS	14
4.1. Objetivo general	14
4.2. Objetivos específicos.....	14
5. MARCO TEORICO	15
5.1. Características de pesticidas, función y consecuencias.....	15
5.1.1. Mancozeb. Características, riesgos e impacto ambiental.....	15
5.1.2. λ-Cihalotrina. Características, riesgos e impacto ambiental.....	16
5.2. Tratamiento de aguas agroindustriales	17
5.3. Sistemas biológicos para tratamiento de sustancias biodegradables.....	19
5.4. Acople entre un proceso fotocatalítico homogéneo y un sistema biológico.....	20
6. METODOLOGÍA.....	21
6.1. Reactivos.....	21
6.2. Equipos	21
6.3. Preparación de las soluciones de ETU y λ-CHT	22
6.4. Fotocatálisis de los pesticidas λ-CHT y ETU.....	22
6.5. condiciones analíticas, determinación y cuantificación ETU y λ-CHT.....	23
6.6. Carbono Orgánico Total (TOC).....	23
6.7. Demanda química de Oxígeno (DQO).....	24
6.8. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅).....	24
6.9. Optimización de las condiciones fotocatalíticas.	24
6.10. Test de Zahn-Wellens.....	25
6.11. Construcción de los sistemas biológicos.....	25
6.12. Aclimatación y estabilización de los sistemas biológicos empleados.	25
6.13. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas del suelo.....	26
6.14. Evaluación de la eficiencia de los sistemas biológicos para la remoción de COT.....	26
6.15. Evaluación de la remoción de carga orgánica presente en soluciones de pesticidas y agua residual real previamente fototratadas	27

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
7.1. Condiciones óptimas del método fotocatalítico	28
7.2. Degradación de los pesticidas λ -CHT, ETU individuales y mezcla mediante la reacción foto-Fenton a escala solar.....	28
7.3. Medida de biodegradabilidad inherente. Test de Zahn-Wellens.....	32
7.4. Tratamiento secuencial foto-Fenton/sistema biológico para la depuración de efluentes contaminados con pesticidas.	33
7.4.1. Condiciones de operación del filtro percolador.	33
7.4.2. Columnas de suelos utilizadas como biofiltros.....	34
7.4.3. Evaluación de la remoción de carga orgánica presente en soluciones de pesticidas previamente fototratadas.....	35
7.5. Tratamiento secuencial foto-Fenton/sistema biológico para la depuración de efluentes reales contaminados con pesticidas a escala real.....	37
8. CONCLUSIONES	40
9. SUGERENCIAS.....	41
10. REFERENCIAS.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular a) Mancozeb, b) ETU, c) EU.....	16
Figura 2. Estructuras enantioméricas de λ -CHT: a) (S) (Z)-(1R)-cis, b) (R) (Z)-(1S)-cis. ..	16
Figura 3. Colector Parabólico Compuesto (CPC).....	19
Figura 4. Esquema de un filtro percolador.	20
Figura 5. Reactor colector parabólico compuesto (CPC).	23
Figura 6. Gráfica de contornos para la degradación de λ -CHT a 10 ppm a escala piloto. 28	
Figura 7. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de soluciones de ETU de 50 y 10 ppm a escala piloto.	29
Figura 8. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de soluciones de λ -CHT de 50 y 10 ppm a escala piloto.	30
Figura 9. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de soluciones de mezcla de pesticidas de 50 y 10 ppm a escala piloto.....	31
Figura 10. Test de Zahn-Wellens para ETU, λ -CHT y mezcla a 10 ppm.	32
Figura 11. Test de Zahn-Wellens para ETU, λ -CHT y mezcla a 50 ppm.	33
Figura 12. Remoción de COT efectuado por filtro percolador y de suelos para efluentes fototratados, contaminados con ETU, λ -CHT y mezcla a 50 ppm	35
Figura 13. Mecanismo propuesto de la degradación para ETU efectuada por los microorganismos en suelos ⁴²	36
Figura 14. Remoción total de COT para un efluente compuesto de A) λ -CHT y B) ETU a 50 ppm obtenida por el acople entre la reacción foto-Fenton y los biofiltros.	37
Figura 15. Remoción total de COT para un efluente compuesto de la mezcla de pesticidas a 50 ppm obtenida por el acople entre la reacción foto-Fenton y los biofiltros.	37
Figura 16. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de ETU y λ -CHT presentes en un efluente real.	38
Figura 17. Remoción de COT para el efluente real fototratado por parte de los biofiltros. 38	
Figura 18. Remoción total de COT para un efluente real obtenida por el acople entre la reacción foto-Fenton y los biofiltros.....	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Algunos PAOs de uso frecuentemente en el tratamiento de aguas.	17
Tabla 2. Reactivos.	21
Tabla 3. Condiciones analíticas para el estudio de los pesticidas.	23
Tabla 4. Componentes de la solución de nutrientes.....	25
Tabla 5. Agua residual sintética (ARS)	26
Tabla 6. Características del filtro percolador	33
Tabla 7. Características de las columnas de suelo	34
Tabla 8. Remoción de los pesticidas en estudio	35

ACRÓNIMOS

ARS:	Agua residual sintética
COD:	Carbono orgánico disuelto
CPC:	Colector parabólico compuesto
DBO:	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO:	Demanda química de oxígeno
EPA:	Environmental Protection Agency
ETU:	Etilentiourea
EU:	Etilenurea
HPLC:	Cromatografía líquida de alta resolución
Mezcla:	Solución de mezcla de pesticidas ETU y λ -CHT
MO:	Materia orgánica
MOS:	Materia orgánica del suelo
PAOs:	Procesos avanzados de oxidación
ROS:	Especies reactivas de oxígeno
Quv:	Energía acumulada
THM:	Trihalometanos
COT:	Carbono orgánico total
λ -CHT:	Lambda-cihalotrina

1. RESUMEN

En este estudio se evaluó la viabilidad del acople entre el sistema de oxidación química, reacción foto-Fenton y la oxidación biológica, filtro percolador constituido de lodos activados ó suelos cultivados con Ají, Maíz y Tomate provenientes de los municipios de Vijes y Guacarí en el departamento del Valle del Cauca. Efluentes contaminados con los pesticidas lambda-cihalotrina (λ -CHT) y mancozeb, evaluado por el producto de degradación etilentiourea (ETU) fueron estudiados. Inicialmente se trataron con la reacción foto-Fenton a escala solar, los efluentes contaminados con ETU, λ -CHT y mezcla a concentraciones de 10 y 50 ppm, a condiciones fotocatalíticas de 10 y 235 ppm de Fe(II) y H_2O_2 respectivamente. Durante el fototratamiento se hizo el seguimiento de la evolución de los pesticidas por HPLC, la mineralización por TOC y la biodegradabilidad teórica por DBO_5 y DQO. Los resultados revelan que al fototratar las soluciones de pesticidas individuales su biodegradabilidad teórica, DBO_5/DQO , aumenta a medida que transcurre el tiempo del fototratamiento para ambas concentraciones, sin embargo la mezcla presenta un carácter recalcitrante mayor, requiriendo en el fototratamiento valores de energías acumuladas (Q_{uv}) altas para garantizar que sea biodegradable. Consecutivamente se evaluó la biodegradabilidad real de un efluente fototratado a una energía acumulada de 28,44 kJ/L, por medio del test de Zahn-Wellens esto permitió confirmar de manera más precisa, en comparación al valor DBO_5/DQO , la efectividad del fototratamiento en la obtención de efluentes biodegradables. Estas mismas soluciones se recircularon por los sistemas biológicos donde se estudió el contenido de materia orgánica removida, de los cuales se obtuvieron porcentajes de remoción por encima del 70%. Implícitamente fue posible determinar que el porcentaje total de remoción, por parte del sistema acoplado superó el 80%. Finalmente con los resultados obtenidos es posible demostrar que el acople entre el sistema de oxidación química y la oxidación biológica es eficiente para ser aplicado como un tratamiento de aguas contaminadas con los pesticidas ETU y λ -CHT.

2. INTRODUCCIÓN

Los pesticidas son definidos por la EPA como sustancias o mezcla de sustancias, naturales o sintéticas, que tienen como objetivo mitigar, eliminar o prevenir plagas que son nocivas para los cultivos y el ser humano¹. Debido sus propiedades físicas y químicas, de los pesticidas sintéticos, han representado una problemática ambiental que afecta de forma negativa a la fauna y a la salud de los seres humanos; por ejemplo procesos de lixiviación contribuyen a la contaminación de fuentes de aguas aptas para el consumo humano haciendo una vía de ingreso de estos al organismo. El Mancozeb y λ -Cihalotrina (λ -CHT) son dos tipos de pesticidas, tóxicos y recalcitrantes, empleados en Colombia para el control de plagas en cultivos de tomate. La etilentiourea (ETU) es el producto más tóxico obtenido por la degradación del Mancozeb, como consecuencia de la hidrólisis favorecida a un pH alrededor de 7 a 9; la persistencia de este fungicida en el suelo es de alrededor 1 a 7 días². Por su parte la λ -CHT es un insecticida piretroide, altamente activo. En las plantas se degrada a una velocidad moderada (vida media de 53 días aproximadamente); por su baja polaridad se adsorbe en minerales del suelo, siendo inmóvil en el medio.

Para disminuir la presencia de contaminantes en fuentes hídricas se emplean métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales, por ejemplo el uso de microorganismos para su mineralización. Sin embargo la mayoría de pesticidas poseen propiedades recalcitrantes a la biodegradación, haciendo de este proceso poco eficiente para eliminarlos; una alternativa para el tratamiento de este tipo de contaminantes es la aplicación de los procesos avanzados de oxidación (PAO's). Los PAO's, de los cuales se destaca la reacción foto-Fenton, constan en la oxidación de contaminantes orgánicos por medio de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés), entre ellas el radical hidroxilo (\bullet OH) el cual posee un alto potencial de oxidación (2.80 V vs EEH a 25 °C), dichos radicales reaccionan con la materia orgánica logrando su degradación y mineralización en largos periodos de operación. No obstante la operación y mantenimiento de este tipo de procesos es costoso frente a los métodos convencionales³.

Estudios recientes ofrecen información acerca de la viabilidad de combinar sistemas de oxidación biológica, filtro percolador, lodos activados, etc., como pre- o pos-tratamiento a métodos de oxidación química, PAO's, con el objetivo de complementar el tratamiento de aguas residuales⁴, siempre y cuando, los productos del tratamiento químico, sean más biodegradables frente al contaminante inicial. La información sobre cinéticas de ambos procesos (químico y biológico) integrados y las propiedades tóxicas e inhibitorias de los diferentes compuestos que se generan durante el tratamiento oxidante es realmente escasa. Más aún, la poca experimentación llevada a cabo en escala piloto ha sido, hasta ahora, una de las razones principales para la ausencia de aplicaciones industriales en este campo.

En el presente trabajo se empleara el acople entre un sistema de oxidación químico y biológico, foto-Fenton a escala piloto y biofiltros respectivamente, para el tratamiento de aguas agroindustriales contaminadas con los pesticidas mancozeb y λ -cihalotrina, garantizando previamente la biotratabilidad de los efluentes, posterior al fototratamiento, por medio del test Zanh-Wellens.

3. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA.

En Colombia se emplea un número apreciable de compuestos químicos para la protección de los cultivos, sin embargo, el uso inadecuado e incontrolado ha sido causa de múltiples afecciones de salud que van desde intoxicaciones leves o alergias, hasta casos de carcinogénesis y mutagénesis, así como también de la destrucción de ecosistemas completos¹. En el Valle del Cauca se emplea el Mancozeb y λ -cihalotrina, su uso exagerado, persistencia, baja biodegradabilidad y/o lixiviación favorece su residualidad y acumulación en alimentos, animales, suelos y principalmente fuentes hídricas^{5,6}. Esta contaminación conduce a un impacto negativo en el ambiente y particularmente en la productividad.

Con el fin de disminuir la concentración de contaminantes en fuentes hídricas, se aplican tratamientos biológicos, degradación microbiológica, como los usados en plantas de tratamiento de aguas residuales; sin embargo, este no es efectivo, para aguas residuales agroindustriales contaminadas con pesticidas debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad⁷. Los PAOs, foto-Fenton, son una alternativa para la descontaminación de este tipo de compuestos logrando degradaciones y/o mineralizaciones completas⁸. Posiblemente, en un futuro constituyan uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas, desafortunadamente, sus altos costos de manejo y mantenimiento han sido un impedimento para su aplicación durante largos periodos de tiempo.

En los últimos años, autores han propuesto el acople entre un sistema de oxidación química y biológica, para el tratamiento de compuestos recalcitrantes⁴. Este tipo de acoples consiste en realizar el tratamiento químico durante tiempo cortos, logrando degradaciones o mineralizaciones parciales, esto con el objetivo de que los productos obtenidos sean mucho más biodegradables, que el compuesto de partida, para ser posteriormente tratados con el tratamiento biológico⁹.

El Mancozeb y λ -cihalotrina han sido estudiados por medio de diferentes tratamientos químicos, inclusive, la reacción foto-Fenton^{10,11}; sin embargo, este trabajo busca contribuir con estudios relacionados a la biodegradabilidad de efluentes contaminados con estos pesticidas, posterior a su tratamiento. Además este estudio aporta a la escasa documentación que existe de los acoples entre un sistema de oxidación biológica con la reacción foto-Fenton a escala piloto⁹.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Implementar un sistema que combine la fotocatalisis homogénea con un sistema biológico a escala piloto para el tratamiento de aguas residuales agroindustriales que contenga los pesticidas mancozeb y lambda-cihalotrina, aplicados comúnmente en cultivos de tomate.

4.2. Objetivos específicos

- Realizar la degradación fotocatalítica de los pesticidas Mancozeb y Lambda-Cihalotrina utilizando el proceso foto-Fenton bajo condiciones ya optimizadas a escala piloto.
- Evaluar la biocompatibilidad de los efluentes fototratados por medio de la relación DQO/DBO₅.
- Determinar la biodegradabilidad de los efluentes fototratados, a una energía acumulada establecida, por medio del test de Zahn-Wellens.
- Comparar la eficiencia de un biofiltro construido con suelos provenientes de cultivos de tomate versus un filtro percolador elaborado con lodos activados provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales.

5. MARCO TEORICO

5.1. Características de pesticidas, función y consecuencias.

Con el fin de aumentar la productividad de los cultivos, los agricultores han empleado como principal método de control de plagas el uso de agroquímicos denominados comúnmente pesticidas. Los pesticidas los define la agencia de protección ambiental (EPA) como sustancias o mezcla de sustancias de origen sintético, biológico o natural que tienen como objetivo prevenir, eliminar, repeler y mitigar algún tipo de parásito o plaga, en donde su aplicación en el medio de los seres vivos ha repercutido con ciertas ventajas y desventajas para estos¹. Por un lado, ha representado en el mejoramiento del estilo de vida de la humanidad, ya que ha permitido eliminar microorganismos que son potencialmente causante de enfermedades, ayuda en el control de insectos, maleza y otros parásitos en el sector agrícola. Por otro lado, los pesticidas de origen sintético tienen un impacto negativo en los seres vivos y en el medio ambiente debido a que elimina o altera el funcionamiento de cualquier organismo vivo, por ejemplo muchos pesticidas y/o sus productos de degradación son del tipo carcinógenos para el hombre¹²; además contribuye en la contaminación del aire, el agua y los suelos, esto como consecuencia a que un amplio número de pesticidas son compuestos orgánicos persistentes, es decir se resisten a la degradación fotolítica, biológica y química por la complejidad de su estructura molecular¹³. Para la disminución de estos en el medio ambiente, en especial en sistemas hídricos, son necesarios otros métodos efectivos de degradación o alternativas como el uso regular de pesticidas biológicos como feromonas y pesticidas microbianos. En Colombia los más utilizados para el control de microorganismos en los cultivos de tomate son el mancozeb, piremetanil, λ -cihalotrina, entre otros^{7,14}.

5.1.1. Mancozeb. Características, riesgos e impacto ambiental.

El mancozeb, figura 1, fue registrado en Estados Unidos en 1948 como un fungicida de amplio uso en la agricultura y que pertenece a la familia de los etilen[bis]ditiocarbamatos, los cuales comparten como producto común de degradación la etilentiourea (ETU) y la etilenurea (EU), siendo ambos más estables que su producto de partida, estos se obtienen por múltiples mecanismos de degradación como la hidrólisis, oxidación o degradación microbiana¹⁵. Recientemente se ha asociado que el manganeso proveniente de este tipo de pesticidas es el responsable de enfermedades neurodegenerativas como por ejemplo el Parkinson; la ETU es un metabolito de alto riesgo para la salud debido a que es un potencial cancerígeno^{5,16}. El mancozeb tiene una solubilidad limitada en agua, forma una película delgada sobre las plantas, penetra en las capas superiores del suelo y tiene una vida media en los suelos de 1-7 días, dependiendo de los entornos climáticos⁵; para la ETU, las condiciones bióticas o abióticas del suelo juega un papel fundamental en el amplio rango de vida media, entre 1 día a 4 semanas; bajo condiciones bióticas prevalece la mineralización por acción de los microorganismos del suelo, para el segundo

caso predomina las reacciones de oxidación química como la fotodegradación y mecanismos en los cuales están involucrados el radical hidroxilo $\bullet\text{OH}$, obteniendo como único producto la EU¹⁶. Su degradación ha sido estudiada por diferentes métodos convencionales como la ozonólisis y cloración, como también varios métodos tipo Fenton^{2,17}.

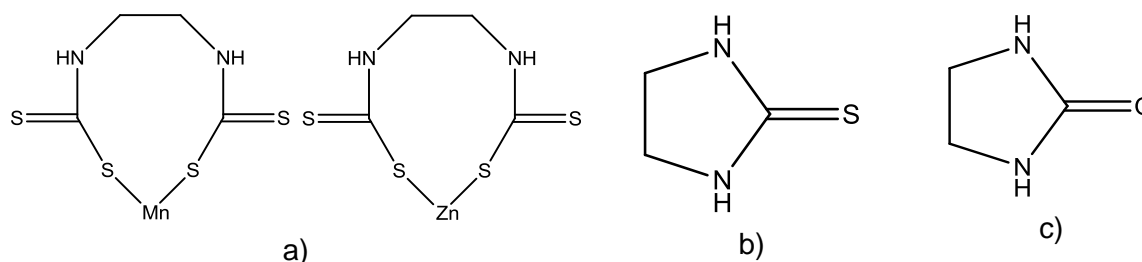


Figura 1. Estructura molecular a) Mancozeb, b) ETU, c) EU.

5.1.2. λ -Cihalotrina. Características, riesgos e impacto ambiental

La λ -CHT, figura 2, es un insecticida que pertenece a la familia de los piretroides sintéticos utilizados para controlar una amplia gama de plagas en cultivos y ganado, como también en áreas públicas para el control de una gran variedad de artrópodos perjudiciales para el ser humano¹⁸. El principal sistema que es afectado por la λ -CHT es el neuromuscular, varios estudios han comprobado que produce neurotoxicidad en ratas y perros; al igual que otros piretroides, la exposición por inhalación parece ser la ruta más tóxica y ha sido clasificado con "baja probabilidad de ser un cancerígeno para los humanos" según los estudios realizados en ratas y ratones¹⁹. La λ -CHT tiene un tiempo de vida media en los suelos de aproximadamente 53 días⁶. Su degradación ha sido estudiada bajo la influencia de microorganismos, temperatura y por foto-Fenton, en los cuales se observaron buenos resultados, especialmente un buen comportamiento en la biodegradación de la λ -CHT en suelos con bajos contenidos de materia orgánica^{20,21}.

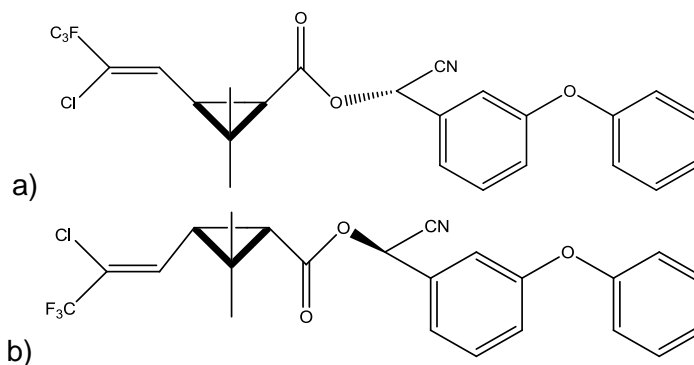


Figura 2. Estructuras enantioméricas de λ -CHT: a) (S) (Z)-(1R)-cis, b) (R) (Z)-(1S)-cis.

5.2. Tratamiento de aguas agroindustriales

Como ya se ha dicho, para el tratamiento de desechos residuales agroindustriales en aguas se emplean métodos convencionales como arrastre por aire, carbón activado, incineración, ozonólisis, etc⁷. No obstante presentan desventajas; por ejemplo el carbón activado sólo los absorbe sobre su superficie, la incineración los mineraliza en agua, dióxido de carbono y ácidos inorgánicos, pero no es una alternativa viable a la luz pública debido a la posible contribución al aumento en la emisiones de CO₂ y la ozonólisis los degrada incompletamente y generan especies tóxicas cuando hay presencia de bromo. Adicionalmente, el costo de operación y mantenimiento de las anteriores metodologías es alto. La investigación en las últimas décadas sobre oxidación química ha dirigido al surgimiento de los llamados procesos avanzados de oxidación (PAOs) que se han convertido en una técnica eficiente en el tratamiento de aguas residuales²².

Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

Una alternativa al tratamiento de aguas residuales son los PAOs, el concepto fue empleado por primera vez por Glaze y colaboradores, y se caracterizan por ser procesos que involucran la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés) para la degradación de la materia orgánica. De estas especies hay especial interés en el radical hidroxilo (*OH) que posee el segundo potencial de oxidación más alto, 2.80 V vs EEH a 25 °C, después del Flúor. Las ventajas que posee el radical sobre otros tratamientos químicos como por ejemplo el O₃, es su alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica y su velocidad de reacción es de alrededor de 10¹¹-10¹² L mol⁻¹ s⁻¹ para compuestos derivados del benceno, por el contrario el ozono tiene velocidades de reacción que varía entre 10⁻²-10² L mol⁻¹ s⁻¹ para varios compuestos orgánicos. En la tabla 1 se muestra algunos de los PAOs de uso frecuente.

Tabla 1. Algunos PAOs de uso frecuentemente en el tratamiento de aguas.

PAO	Condiciones	Generación HO•
UV	253.7 nm	$H_2O + h\nu \rightarrow HO\bullet + H\bullet$ (1)
UV/ H ₂ O ₂	$\lambda \leq 400$ nm, H ₂ O ₂	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO\bullet$ (2)
Fenton	M ⁿ⁺ (Fe, Cu, etc.), H ₂ O ₂ , pH ≤ 3	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + HO^-$ (3)
Foto-Fenton	M ⁿ⁺ (Fe, Cu, etc.), H ₂ O ₂ , pH ≤ 3 300 nm ≤ λ ≤ 650 nm	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + HO^-$ $Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO\bullet + H^+$ (4)

Entre los PAOs ha sobresalido el proceso foto-Fenton, una fotocatálisis homogénea, por su sencillez en la obtención de radicales HO• y el empleo de reactivos químicos poco dañinos para el medio ambiente²³.

Fotocatálisis homogénea

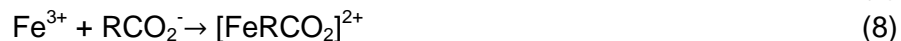
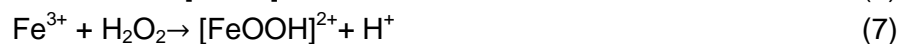
La fotocatálisis homogénea se define como la absorción de luz por parte de un catalizador que disuelto en la misma fase con una especie oxidante. En este tipo de fotocatálisis, el sistema foto-Fenton (Fe(II)/H₂O₂/Uv-Vis) es el más empleado.

Proceso foto-Fenton

El proceso foto-Fenton tiene como principio básico la aplicación de luz Uv/Visible y la reacción Fenton, la cual consta de una solución de H₂O₂ y sales de hierro (Fe²⁺), realizada por primera vez en el año de 1894 por H. J. H. Fenton y demostrando, por medio de esta, la oxidación del ácido tartárico²⁴. Para el año de 1934, F. Haber y J. Weiss propusieron el mecanismo de formación del radical HO• a partir del reactivo Fenton, el primer paso del mecanismo aparece en la ecuación 4 y es en el único momento en el que se obtiene el radical²⁵. Se ha demostrado que el reactivo de Fenton es capaz de degradar compuestos orgánicos tóxicos, ecuación 5, en aguas residuales; por ejemplo derivados del benceno como la 2,6-dimetilanilina²⁶.

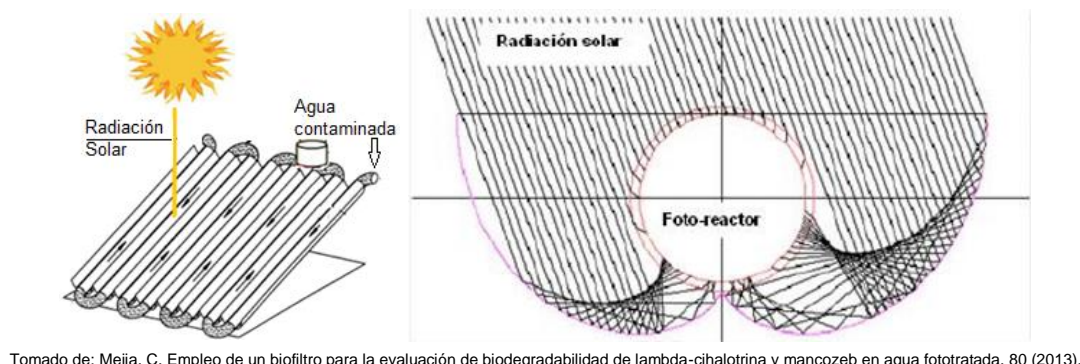


La tasa de producción de los radicales se incrementa notablemente aplicando luz UV/Visible, generando una mejora en la degradación de compuestos orgánicos en contraste con la reacción Fenton²⁷. La ventaja que se obtiene al aplicar radiación UV/Visible se puede representar con las siguientes ecuaciones 6-11:



De acuerdo con las ecuaciones 9, 10 y 11, la radiación permite la regeneración del Fe²⁺ y por consiguiente la producción de nuevos radicales; adicionales a los obtenidos en las ecuaciones 9 y 12. Una de las desventajas marcadas en el proceso foto-Fenton es el favorecimiento en el consumo de H₂O₂, ecuación 7 y 12, por lo tanto este proceso está

limitado a la concentración de éste en solución. Existen diferentes formas de obtener radiación para que el proceso foto-Fenton se lleve a cabo, por medio de simuladores de radiación solar o luz solar; también para que sea efectiva la adquisición de fotones, se emplean varios tipos de foto-reactores, uno de ellos es el colector parabólico compuesto (CPC), figura 3.



Tomado de: Mejía, C. Empleo de un biofiltro para la evaluación de biodegradabilidad de lambda-cihalotrina y mancozeb en agua fototratada. 80 (2013).

Figura 3. Colector Parabólico Compuesto (CPC).

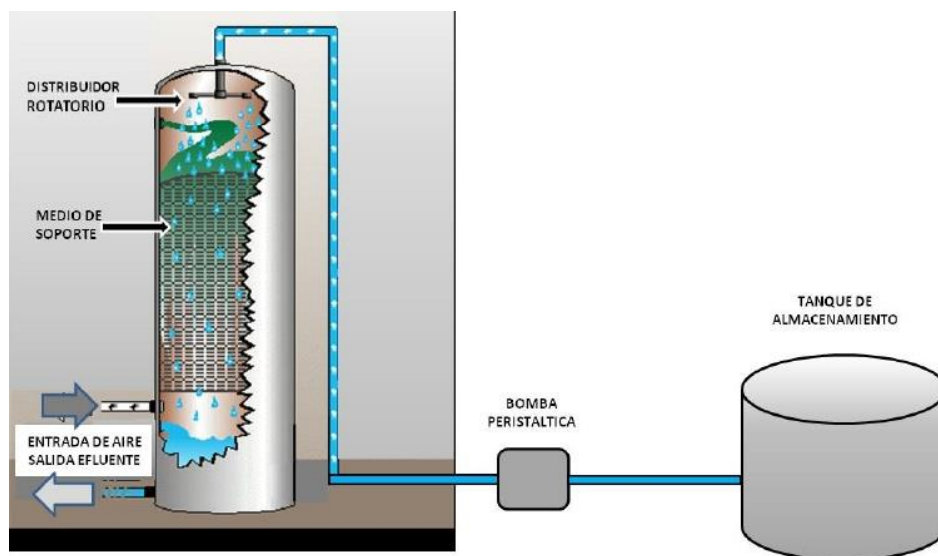
El cual consiste en un dispositivo estático con una superficie reflectora que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico. Tiene como objetivo concentrar sobre los reactores toda aquella radiación que llega dentro del denominado ángulo de aceptación ($2\theta_a$) del colector, el cual se define como el límite angular al cual el rayo incidente puede desviarse de la normal al plano de la abertura y todavía alcanzar el receptor.

5.3. Sistemas biológicos para tratamiento de sustancias biodegradables

El tratamiento biológico de efluentes líquidos que contienen varios tipos de contaminantes debe implicar una etapa de separación previa o el aislamiento y el uso de cepas especializadas que pueden resistir y degradar estos contaminantes tóxicos. Este último proceso, cuando sea posible, implican largos periodos de adaptación de los microorganismos a los compuestos recalcitrantes, y el proceso se limita al tratamiento de agua que contiene sólo los contaminantes a los que los microorganismos han sido adaptados (compuestos orgánicos biodegradables)²⁸. Existen varios tipos de tratamientos biológicos como las lagunas aireadas, lodos activados y filtros percoladores, donde los microorganismos pueden estar presentes en forma suspendida (tratamiento por lodos activados) o como biopelículas soportados sobre diferentes sustratos²⁹.

Filtros percoladores

Un filtro percolador, figura 4, es un reactor, en el cual se ha situado un material de relleno sobre el cual crece una película de microorganismos aerobios con aspecto de limo, la altura del este puede alcanzar hasta los 12 m³⁰.



Tomado de: Obando, J. Degradación de los pesticidas mancozeb y lambda-cihalotrina mediante el acople del proceso fotofenton con un sistema de biotratamiento y su biocompatibilidad con el suelo a escala de laboratorio. 69 (2013).

Figura 4. Esquema de un filtro percolador.

Actualmente, se utiliza como relleno material de plástico de una configuración especialmente desarrollada, de alta superficie y poco peso por unidad de volumen aparente. El agua residual se descarga en la parte superior mediante un distribuidor, rotativo cuando se trata de un tanque circular. A medida que el líquido desciende a través del relleno entra en contacto con la corriente de aire ascendente y los microorganismos. Parte de la materia orgánica se descompone en CO_2 y H_2O , para la obtención de energía, la otra se emplea para la producción de nuevas células. En muchas investigaciones se han utilizado filtros percoladores como pos tratamiento a sistemas fotocatalíticos, con el objetivo de completar la mineralización de las sustancias orgánicas remanentes en los efluentes fototratados³¹.

5.4. Acople entre un proceso fotocatalítico homogéneo y un sistema biológico

En los últimos años el acople entre procesos fotocatalíticos homogéneos, en especial el proceso foto-Fenton, y sistemas biológicos de degradación ha representado una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con pesticidas como lo demuestran Lapertot y colaboradores, y Marin y colaboradores^{28,32}. O también residuos de la industria textil como lo expone Blanco y colaboradores⁴. Sin embargo este tipo de acoples se ven condicionados a que los productos de degradación, posterior al fototratamiento, sean menos tóxicos y más fácilmente biodegradables en comparación con los compuestos de partida; por ejemplo Parra y colaboradores, de acuerdo a sus análisis, muestran que la solución resultante de la fotodegradación de metobromuron no es apropiado para un tratamiento biológico probablemente a la formación y acumulación de intermediarios de bromo, que son altamente biorecalcitrantes³³.

6. METODOLOGÍA

6.1. Reactivos

La tabla 2 muestra los reactivos y sus características, usados en el desarrollo del presente trabajo.

Tabla 2. Reactivos.

Reactivo	Pureza (%p/p)	Productor	Reactivo	Pureza (%p/p)	productor
FeSO ₄ ·7H ₂ O	99	Riedel-de Haen	Na ₂ SO ₃	98	Panreac
H ₂ O ₂	30	Panreac	K ₂ Cr ₂ O ₇	99.9	Fisher scientific company
H ₂ SO ₄	95-97	Merck	HgSO ₄	98	J.T.Baker
2-imidazolidintiona	99.9	Sigma-aldrich	AgSO ₄	99.2	Fisher
Lambda-CHT	97.4	Sigma-aldrich	K ₂ HPO ₄	98	J.T. Baker
Acetonitrilo	99.9	Merck	Na ₃ PO ₄	99	J.T.Baker
H ₂ O mili-Q			KH ₂ PO ₄	98.6	J.T.Baker
Metanol	99.9	Merck	NH ₄ Cl	100	J.T.Baker
NaOH	1.0 M	Mallinckrodt	Ftalato ácido de potasio	100	Nacalai tesque
CaCl ₂	99.5	Merck	D(+)glucosa	99	Merck
MgSO ₄ anhidro	80	Mallinckrodt	L-Acido glutámico	99	Panreac
CoCl ₂	99	Merck	MnCl ₂ ·4H ₂ O	99	Merck
NiCl ₂ ·6H ₂ O	98	Merck	Caldo CASO		Merck

6.2. Equipos

- Cromatógrafo líquido *Shimadzu* serie LC2010A HT, con detector UV de longitud de onda variable, con capacidad de lectura a 2 longitudes de onda simultáneamente, automuestreador y sistema de datos *LC Solutions*.
- Cromatógrafo líquido *Hewlett-Packard* serie 1100, con detector UV de longitud de onda variable, sistema de datos *Chemstation*, con inyector manual y un loop fijo de 20 µL.
- Analizador de carbono orgánico total *Shimadzu* modelo TOC-V_{CPH}, en el modo NPOC (Carbono Orgánico no Purgable), con un detector NDIR (Infrarrojo no dispersivo).
- Espectrofotómetro *Thermo scientific Genesys 20* con lámpara de Tungsteno con espacio para celda.
- Balanza analítica *OHAUS Adventurer* con precisión de 0.0001 g.

- Horno *DiEs Thermolab TH53* con rango de temperatura de 7-200 °C y precisión de ± 0.1 °C.
- Oxímetro *Thermo scientific Orion star RDO* con un rango de 0-200 mg/L, precisión de ± 0.2 mg/L.
- peachemetro *Thermo Scientific Orion 3 Star* con electrodo de Ag/AgCl, precisión de ± 0.01 unidades de pH.
- peachemetro *Schott* con electrodo de Ag/AgCl, precisión de ± 0.01 unidades de pH.
- COD reactor *HACH* con control de tiempo (120 minutos) y temperatura (150 °C).
- Equipo de análisis de elemental *Thermo electron corporation, FlashEA 1112*.
- Equipo de Absorción atómica *Perkin Elmer Analyst 100* con atomización con llama.

6.3. Preparación de las soluciones de ETU y λ -CHT

Para la degradación fotocatalítica de los pesticidas estudiados, se prepararon soluciones de ETU y λ -CHT a las concentraciones de 10 y 50 ppm, para ello se sometieron los pesticidas comerciales a diferentes tratamientos. Para la obtención de la ETU fue necesaria la hidrólisis del principio activo mancozeb del pesticida comercial Manzate 200 wp, a una temperatura de 180 °C y a una agitación durante 2 horas, posteriormente se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 12 horas. Para la obtención de la λ -CHT se diluyó previamente el pesticida comercial, karate zeon, en un 1 L de agua bajo agitación con el objetivo de facilitar su homogeneidad en la solución a fototratar.

6.4. Fotocatálisis de los pesticidas λ -CHT y ETU

La reacción foto-Fenton a escala piloto de la degradación de los pesticidas se realizó en un reactor colector parabólico compuesto (CPC) con recirculación continua, Figura 5, con un volumen a tratar de 10 L; se preparó concentraciones conocidas de los pesticidas (10 y 50 ppm), el pH se ajustó a 2,8 valor óptimo para proceso foto-Fenton y se usaron concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 , previamente optimizadas en trabajos anteriores (6,75 ppm y 235 ppm, respectivamente)¹¹. Se realizaron muestreos a diferentes valores de energía acumulada (Q_{uv}) entre 0 y 37,9 kJ/L; la cuantificación de la degradación y la mineralización de los pesticidas, se realizó por HPLC y TOC respectivamente, para cada tiempo de muestreo. La variación en la concentración de H_2O_2 se determinó con cintas para test de peróxido de merckoquant y se detuvo la reacción eliminando el exceso de H_2O_2 con bisulfito de Sodio (75 g/L).



Figura 5. Reactor colector parabólico compuesto (CPC).

6.5. condiciones analíticas, determinación y cuantificación ETU y λ -CHT.

Para la determinación y cuantificación de los pesticidas en estudio se utilizaron las condiciones analíticas validadas en un trabajo previo, estas condiciones se muestran en la tabla 3¹⁰.

Tabla 3. Condiciones analíticas para el estudio de los pesticidas.

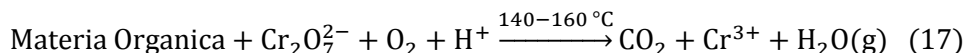
Pesticida	Parámetros analíticos
ETU	Detector: UV 232 nm
	Flujo: 0,4 mL/min
	Columna: Agilent eclipse XDB-C18
	Fase móvil: H ₂ O-ACN (98:2)
	tr: 2,5~2,6
	LD: 0,234 ppm
λ -CHT	LC: 0,781 ppm
	Detector: UV 230 nm
	Flujo: 0,4 mL/min
	Columna: Agilent eclipse XDB-C18
	Fase móvil: H ₂ O-ACN (20:80)
	tr: 7,2~7,4
	LD: 0,139 ppm
	LC: 0,464 ppm

6.6. Carbono Orgánico Total (TOC)

Para la determinación del contenido de materia orgánica que se ha mineralizado se empleó un analizador de carbono orgánico total *Shimadzu* modelo TOC-V_{CPH}, en el modo NPOC (Carbono Orgánico no Purgable), con un detector NDIR (Infrarrojo no dispersivo).

6.7. Demanda química de Oxígeno (DQO)

La determinación de DQO se utiliza ampliamente para establecer la contaminación, en materia orgánica oxidable, de aguas residuales, representada en la siguiente reacción³⁴:

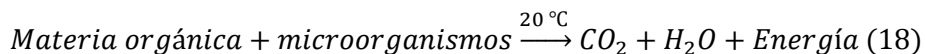


La oxidación de la materia orgánica se realiza digestando en tubos de Corning a una temperatura oscilante entre 140-160 °C por dos horas con una mezcla de dicromato de potasio, sulfato de plata, sulfato mercurico y ácido sulfúrico. El Cr(III) formado se determinó espectrofotométricamente a una longitud de onda de 600 nm; dicho valor encontrado, se interpola en una curva de calibración realizada con patrones de ftalato ácido de potasio entre 100 y 800 ppm de O₂.

6.8. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

La DBO se emplea para determinar si la cantidad de materia orgánica presente en los afluentes es degradable o no por microorganismos³⁴.

Para medirla se utilizó un método indirecto en el cual se midió la cantidad de oxígeno que consumen los microorganismos para oxidar la materia orgánica en CO₂ y H₂O en un sistema cerrado, como se muestra en ecuación 18. El oxígeno que se consume es proporcional a la materia orgánica mineralizada. Las condiciones de estudio para el DBO son a 20 °C, oscuridad y durante 5 días. Para calcular la DBO₅ en mg/L se emplea la ecuación (19).



$$DBO_5 = \left[\frac{(Od5 - Odi) - (Bi5 - Bii)}{\text{Volumen muestra}} \right] \times \text{Volumen recipiente} \quad (19)$$

Dónde, Od5, Odi, Bi5 y Bii son oxígeno disuelto (OD) a los 5 días en la muestra, OD inicial de la muestra, OD a los 5 días del blanco con inoculo y OD inicial del blanco con inoculo.

6.9. Optimización de las condiciones fotocatalíticas.

Para la optimización de las condiciones de concentración de Fe²⁺ y H₂O₂, se empleó el software Statgraphics centurión XV, con un diseño central compuesto (DCC) de tipo 2^k+2k+n, con 4 puntos factoriales, 4 axiales y 3 réplicas centrales. Se empleó como variable de respuesta, la degradación y mineralización en %. Los valores bajos y altos propuestos para el factor H₂O₂ fueron 120 y 350 ppm respectivamente y para el factor Fe²⁺ fueron 2,5 y 11 ppm.

6.10. Test de Zahn-Wellens

Para la determinación de la biodegradabilidad, se empleó el test de Zahn-Wellens, el cual consistió en la adición de los efluentes fototratados en una solución constituida de por nutrientes, minerales, microorganismos y 1 g de lodo activado³⁵. Se agito y aireó durante 25 días a condiciones de oscuridad y temperatura ambiente. El proceso de biodegradación se monitoreó mediante la DQO a muestras tomadas a 3 h correspondiente al blanco de adsorción y a 1, 2, 4, 6, 8, 11, 14, 18, 21 y 25 días.

6.11. Construcción de los sistemas biológicos

Se construyeron dos tipos de filtros biológicos, el primero es un filtro percolador constituido de lodos activados, los cuales fueron recolectados de un tratamiento secundario de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR cañaveralejo) el cual fue depositado sobre un material de soporte de tubo de pvc corrugado de 3/4" por un tiempo de 1 mes. El segundo sistema, consta de tres columnas de suelos provenientes de areas cultivadas con tomate (3°45'44.4"N 76°19'31.2"W) del municipio de Guacarí, y suelos cultivados con ají (3°42'27.1"N 76°25'51.2"W) y maíz (3°42'29.1"N 76°25'42.8"W), de la hacienda Zanjón del Hobo ubicado en el municipio de Vijes del departamento del Valle del Cauca, los cuales fueron muestreados por medio de una recolección en Z, elaborando cajuelas de un volumen de 1000 (10×10×10) cm³, del primer perfil del suelo (0-10 cm) y caracterizados fisicoquímicamente.

Las condiciones de operación de los sistemas biológicos evaluados fueron la eficiencia, carga orgánica (L), carga hidráulica (g) y el caudal generado con la una bomba peristáltica ISMATEC MCP Pump Systems.

6.12. Aclimatación y estabilización de los sistemas biológicos empleados.

Ambos sistemas fueron sometidos a un proceso de aclimatación y acondicionamiento con una solución de nutrientes, tabla 4, para que los microorganismos se ajustaran a las características del medio, el cual, tomó un tiempo de aproximadamente de 1 a 2 meses, antes de su arranque³⁶.

Tabla 4. Componentes de la solución de nutrientes.

KCl	H ₃ BO ₃
NaCl	FeCl ₃ • 6H ₂ O
CaCl ₂ • 2H ₂ O	ZnCl ₂
MgSO ₄ • 7H ₂ O	MnCl ₂ • 4H ₂ O
K ₂ HPO ₄	CoCl ₂ • 6H ₂ O
NaHCO ₃	NiCl ₂ • 6H ₂ O
Urea	Azúcar
Peptona	HCl
Agua destilada	

6.13. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas del suelo

Esta metodología se tomó del manual de agroquímica del Departamento de Química de la Universidad del Cauca, manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados, de Practical Environmental Analysis y Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States³⁷⁻³⁹. Para determinar la textura del suelo, materia orgánica, macro- y micronutrientes.

Determinación de la biomasa microbiana del suelo

Para determinar la biomasa microbiana, se empleó el método de fumigación-extracción propuesto por Vance, el método consiste en provocar la muerte de la microbiota del suelo por la ruptura de las membranas celulares mediante fumigación con cloroformo, con lo que el contenido citoplasmático de las células microbianas se libera en el suelo⁴⁰. Los componentes orgánicos liberados por las células de este modo, se extraen empleando K₂SO₄ 0.5M. La determinación del carbono asociado a los microorganismos se estimó por el método de Walkley-Black tradicional y empleando por medio de la ecuación (21) donde C_o se refiere al carbono orgánico⁴¹.

$$Biomasa - C = 2.64[(C_o(\text{del extracto fumigado}) - C_o(\text{del extracto sin fumigar}))](21)$$

6.14. Evaluación de la eficiencia de los sistemas biológicos para la remoción de COT.

Para la evaluación de la eficiencia de los sistemas biológicos, se usó un agua residual sintética, ARS tabla 5, la cual se recircula durante un tiempo de estudio de 10 a 12 h, donde se monitoreó el COT al inicio, COT₀, y la remoción de la materia orgánica al final, COT_f, el valor de la eficiencia se calculó utilizando la ecuación 20⁴².

$$Eficiencia = \frac{COT_0 - COT_f}{COT_f} \times 100\% (20)$$

Tabla 5. Agua residual sintética (ARS)

Compuesto	Concentración (ppm)
Glucosa	2000
KH ₂ PO ₄	130
K ₂ HPO ₄	234
MgSO ₄	50
FeSO ₄	10
NaCl	200
NaHCO ₃	100
Urea	343

6.15. Evaluación de la remoción de carga orgánica presente en soluciones de pesticidas y agua residual real previamente fototratadas

Para la evaluación de la remoción de carga orgánica presente en soluciones de pesticidas y agua residual real previamente fototratadas, se siguió el mismo principio que en la sección 5.11. La diferencia radica en que se reemplaza el ARS, por soluciones de proporciones sucesivas de ARS:PES (Agua residual sintética : pesticida), 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 y 0:100 con el objetivo de acondicionar los sistemas biológicos a las soluciones de 100% de pesticidas, con la cual se evaluó la eficiencia en la remoción de carga orgánica.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Condiciones óptimas del método fotocatalítico

En primer lugar se debió establecer si las concentraciones óptimas de degradación encontradas eran las adecuadas para los efluentes a 10 ppm de pesticidas. El pesticida λ -CHT se empleó para este estudio. Para ello se aplicó un diseño central compuesto (DCC) de tipo 2^k+2k+n , con 4 puntos factoriales, 4 axiales y 3 réplicas centrales. La superficie de respuesta obtenida por el software Statgraphics centurión XV.II para el % de degradación y % de mineralización para los pesticidas a 10 ppm se muestra en la sección de anexos, figura A1 y A2. Al analizar el diseño por medio de las herramientas del software, se obtiene que las condiciones óptimas se encuentra en un rango de 5 a 10 ppm y 235 a 340 ppm de Fe^{2+} y H_2O_2 respectivamente, Figura 6.

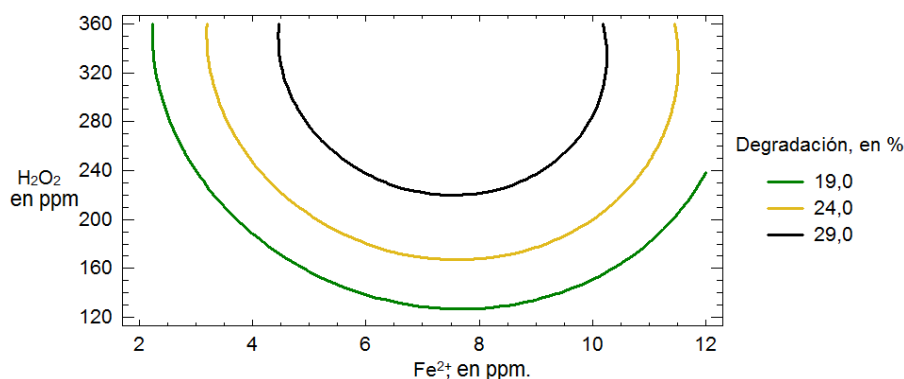


Figura 6. Gráfica de contornos para la degradación de λ -CHT a 10 ppm a escala piloto.

Al optimizar el diseño se determina que las condiciones óptimas son 10 ppm y 235 ppm de Fe^{2+} y H_2O_2 respectivamente, similares a las encontradas a escala laboratorio¹⁰. Estas condiciones son empleadas para realizar el fototratamiento a escala solar de las soluciones de pesticidas y del efluente real.

7.2. Degradación de los pesticidas λ -CHT, ETU individuales y mezcla mediante la reacción foto-Fenton a escala solar.

Se realizó el tratamiento fotocatalítico (foto-Fenton) de los pesticidas en estudio a las dos concentraciones propuestas, 50 y 10 ppm, de forma individual y en mezcla.

La figura 7 muestra la evolución de la degradación de la ETU (ETU/ETU_0), su mineralización (TOC/TOC_0) y biodegradabilidad teórica (DBO_5/DQO); al ser fototratada durante energías acumuladas entre 0 y 6,32 kJ/L. A partir de los resultados se puede evidenciar que durante el primer rango de Q_{uv} , 0 hasta 1,27 kJ/L, la velocidad de degradación por acción de los $\bullet\text{OH}$ es mayor para la solución de 10 ppm que para 50 ppm, esto se comprueba al comparar el valor absoluto de la pendiente para ambas concentraciones, en consecuencia se requiere menor tiempo de fototratamiento, 2,32 kJ/L

para su degradación total. Del valor TOC/TOC_0 se puede observar que hay mineralización solo para 10 ppm en el rango de estudio del metabolito; aunque en tesis anteriores se muestra que para 50 ppm hay evidencia de mineralización a Q_{uv} superiores a 6,32 kJ/L, luego de la degradación total de la ETU^{11,10}. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, se puede concluir que el proceso foto-Fenton es efectivo para tratar aguas contaminadas con ETU.

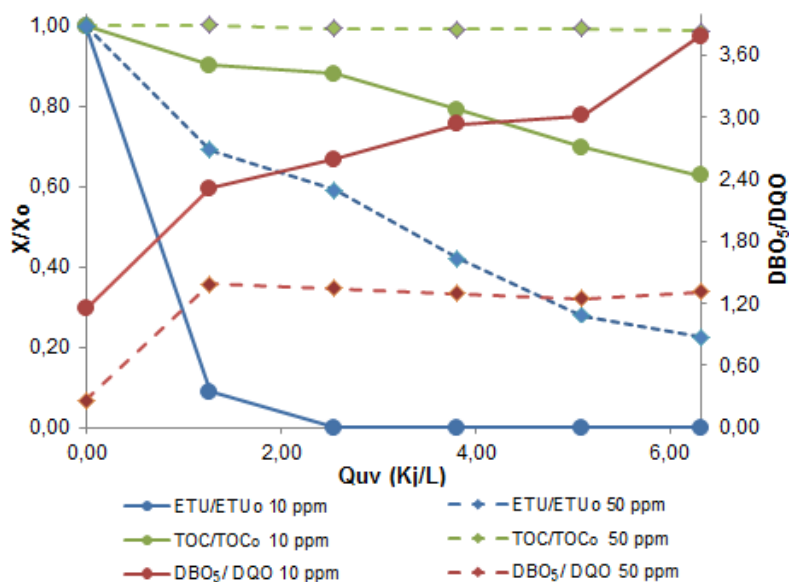


Figura 7. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de soluciones de ETU de 50 y 10 ppm a escala piloto.

Por otra parte la evolución del valor DBO_5/DQO muestra que en el punto inicial, $Q_{uv}=0$, para 10 ppm en comparación a 50 ppm de ETU, se tiene una solución depurable biológicamente, ya que este valor supera el límite establecido, $\text{DBO}_5/\text{DQO} > 0,5$ ⁴³. Sin embargo, algunos estudios realizados indican que la ETU es un compuesto poco biodegradable y altamente tóxico, por lo tanto, es necesario someterlo a métodos químicos de oxidación para su degradación. Entre sus subproductos de degradación se encuentra la EU el cual presenta, al parecer, una estructura más susceptible a la degradación por microorganismos en comparación a la ETU⁴⁴.

Acorde a los resultados se puede decir que la disminución en el contenido de COD obtenida por el fototratamiento, favorece el aumento de la biodegradabilidad del efluente.

Para el estudio del pesticida λ -CHT, figura 8, se evaluó su degradación ($\lambda\text{-CHT}/\lambda\text{-CHT}_0$), TOC/TOC_0 y DBO_5/DQO en un rango de Q_{uv} de 0 hasta 37,92 kJ/L. Cabe aclarar que al preparar las soluciones de 10 y 50 ppm de λ -CHT, mostraron turbiedad al homogeneizarse. A 50 ppm la turbiedad fue mayor. Por lo tanto es de esperar que la reacción foto-Fenton no sea efectiva, posiblemente a la baja interacción entre la radiación solar y la solución, afectando su degradación, mineralización y su carácter biodegradable. Para 50 ppm se observa que el fototratamiento logra una degradación del 39%, muy por

debajo del valor alcanzado por la mineralización correspondiente al 67%. La alta mineralización encontrada puede asociarse a la mineralización de excipientes orgánicos en el pesticida comercial; sin embargo hay muy poco detalle relacionado al contenido y al tipo de excipientes, e implícitamente se desconoce el aporte de C a la solución, que acompañan al principio activo. No obstante la reacción foto-Fenton favorece el aumento en la biodegradabilidad teórica de la solución. A 10 ppm se consiguieron buenos resultados en degradación y biodegradabilidad frente a los obtenidos a 50 ppm. Para la degradación y mineralización se obtuvo un valor del 68%. Se observa que hay un aumento en la predicción de la biodegradabilidad a medida que aumenta el tiempo del fototratamiento. Los resultados permiten comprobar que el tratamiento favorece la degradación, mineralización y el aumento de la biodegradabilidad de efluentes contaminados con λ -CHT.

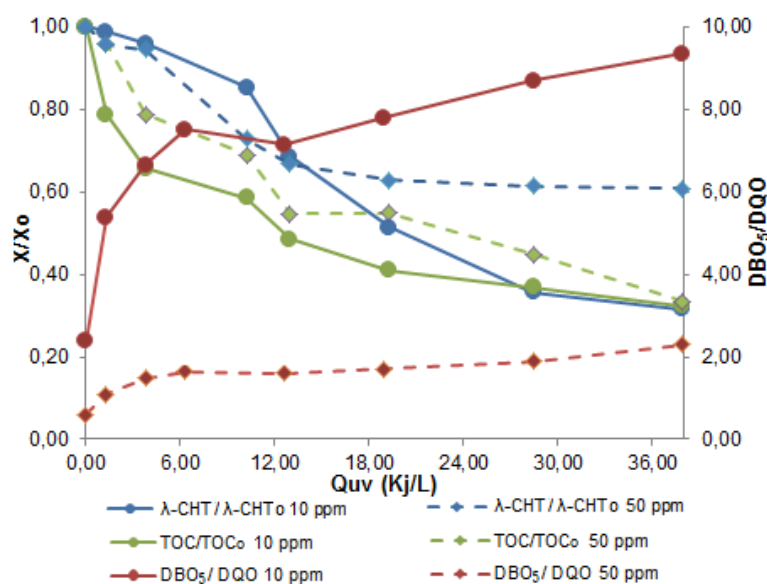


Figura 8. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de soluciones de λ -CHT de 50 y 10 ppm a escala piloto.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, se puede decir que no es necesario aplicar el proceso foto-Fenton, como consecuencia a que en algunos casos las soluciones presentaron biodegradabilidad teórica sin necesidad de irradiarse, sin embargo como se detalla a continuación la mezcla de los pesticidas presenta un mayor carácter recalcitrante. El estudio fotocatalítico para la mezcla, figura 9, se realizó en un rango de Quv igual al propuesto para el plaguicida λ -CHT. Se inicia observando que la adición de un nuevo componente en la matriz, genera una baja degradación de la λ -CHT, un 39% para 10 y 50 ppm frente a un 68% y 39% de degradación para 10 y 50 ppm para el plaguicida de forma individual. Por otra parte para el metabolito ETU, la degradación en ambos casos alcanza una degradación total, sin embargo la Quv requerida para degradarlo en la mezcla es mayor a la requerida de forma individual. Esta variación era de esperarse debido al aumento en la cantidad de especies orgánicas en solución. La

evolución de la TOC/TOC_0 para la mezcla no puede compararse con respecto a los pesticidas individuales, debido a que es un conjunto y no se puede distinguir el aporte individual; sin embargo es posible plantear un ligero paralelo asumiendo que la mineralización en la mezcla es debida mayoritariamente a la λ -CHT. Al imponer esta condición, se observa que la mineralización en la mezcla también es baja, un 55% y 35% para 10 y 50 ppm respectivamente, frente a un 68% y 67% obtenido para 10 y 50 ppm de λ -CHT. Por otro lado, la relación DBO_5/DQO para la mezcla de pesticidas a ambas concentraciones presentan una mayor resistencia a la degradación por microorganismos en comparación a lo obtenido con los pesticidas de forma individual, esta observación surge a partir de que se requiere una energía acumulada superior a 3,82 y 18,96 kJ/L para 10 y 50 ppm respectivamente para lograr una solución biodegradable, por el contrario para los pesticidas individuales fue necesario valores por encima de 1,27 kJ/L, para la obtención de una solución depurable.

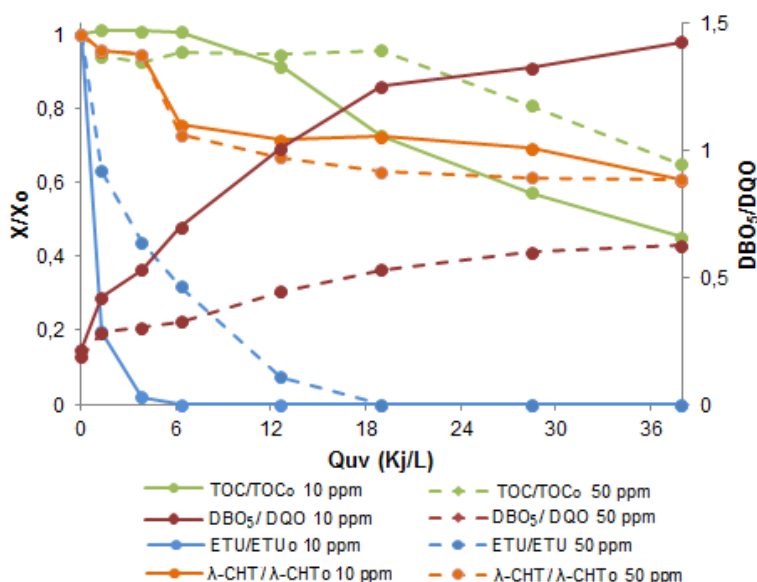


Figura 9. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de soluciones de mezcla de pesticidas de 50 y 10 ppm a escala piloto.

Como conclusión general, del estudio fotocatalítico se comprueba que los pesticidas de forma individual y en mezcla, son degradados parcial o totalmente por el proceso foto-Fenton a escala solar, aumentando su carácter biodegradable. Sin embargo, la relación DBO_5/DQO no es valor de criterio para definir el carácter biodegradable de una solución, debido principalmente a que la DBO presenta una serie de restricciones, en especial baja reproducibilidad y no se asemeja a tratamientos biológicos industriales o mínimamente a condiciones reales de biodegradabilidad; Por lo tanto el estudio de la biodegradabilidad real se realizó por medio del test de Zahn-Wellens³.

7.3. Medida de biodegradabilidad inherente. Test de Zahn-Wellens.

Posterior al estudio fotocatalítico y previo al acople con un sistema biológico de oxidación se deseó conocer a que valor de Q_{uv} , el efluente fototratado con la mezcla de pesticidas presenta una biodegradabilidad aceptable dentro del límite establecido por este ensayo (70% de degradación). En trabajos previos se obtuvo biodegradabilidad de los efluentes fototratados a un valor de 37,92 kJ/L, sin embargo es muy alto y requiere de un mayor costo de operación, por lo que se optó realizar el estudio del efluente a 28,44 kJ/L. Además también se evaluó la biodegradabilidad de los pesticidas individualmente a Q_{uv} de 2,55 kJ/L y 28,44 kJ/L para ETU y λ -CHT respectivamente.

La figura 10, muestra la evolución del test de Zahn-Wellens para los efluentes fototratados correspondiente a las soluciones de pesticidas a 10 ppm. De acuerdo a los resultados reportados el efluente con ETU supera el umbral del 70% posterior a los 4 días, con un 76,89% de biodegradación total. Por otro lado, el efluente con λ -CHT presenta una mayor resistencia a la degradación por los microorganismos, debido a que sólo exhibe un carácter biodegradable total de 75,85% a los 11 días. Para la mezcla el test de Zahn-Wellens ostenta un mejor comportamiento en comparación a la mezcla sin fototratamiento, $Q_{uv}=0$. Presentando biodegradabilidad total de 71,88%, al cuarto día, por el contrario la muestra no tratada, no supera el 70% durante el ensayo.

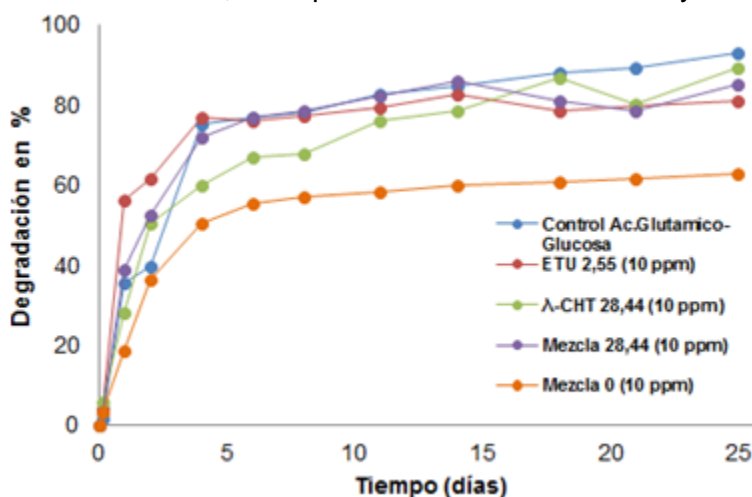


Figura 10. Test de Zahn-Wellens para ETU, λ -CHT y mezcla a 10 ppm.

La figura 11, muestra la evolución del test de Zahn-Wellens para los efluentes fototratados correspondiente a las soluciones de pesticidas a 50 ppm. De este ensayo se puede destacar que por encima de los 4 días de estudio todos los efluentes fototratados superan el 70% de degradación, obteniendo valores de biodegradación total del 74, 77 y 85% para la mezcla, ETU y λ -CHT respectivamente. Al igual que para 10 ppm, la mezcla de 50 ppm fototratada presenta una mejor biodegradabilidad en comparación a la solución sin irradiar, $Q_{uv}=0$. De forma general se puede decir que el fototratamiento a las condiciones

establecidas, mejora la biodegradabilidad de efluentes contaminados con concentraciones de ETU y λ -CHT de 10 y 50 ppm.

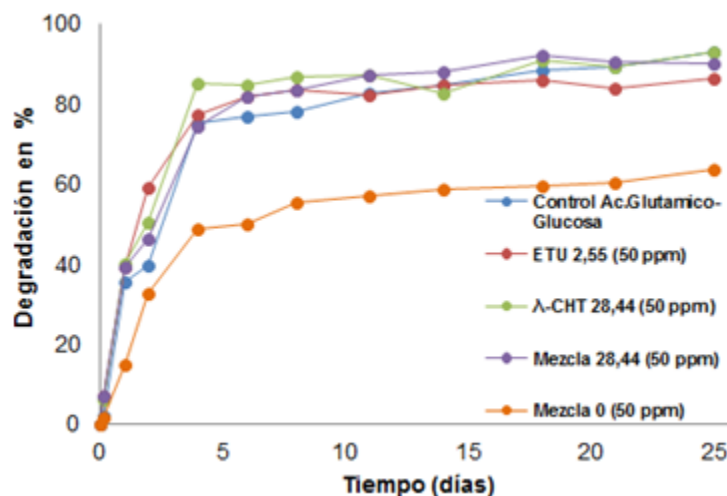


Figura 11. Test de Zahn-Wellens para ETU, λ -CHT y mezcla a 50 ppm.

7.4. Tratamiento secuencial foto-Fenton/sistema biológico para la depuración de efluentes contaminados con pesticidas.

Como se mostró en la sección 6.2 el fototratamiento, es un tratamiento químico previo, en el cual se obtienen degradaciones completas de ETU y parciales de λ -CHT, y mineralizaciones moderadas, a pesar de esto se logra obtener soluciones fototratadas biodegradables. Al lograr esta condición, como muchos estudios proponen, se continuó con el acople con un sistema de oxidación biológica⁹.

7.4.1. Condiciones de operación del filtro percolador.

La estructura principal del filtro percolador (FP), consiste en la fijación de lodos activados de un proceso secundario sobre un material de soporte, la tabla 6 muestra las características principales del filtro percolador construido. La estabilización se alcanzó entre 1 a 2 meses empleando una solución de nutrientes para alimentar el filtro y lograr el crecimiento de la microflora presente en él. Luego de su acondicionamiento y estabilización se evaluaron las diferentes características de este sistema, además de su eficiencia empleando agua residual sintética (ARS), mediante la cantidad de COT removida por el filtro en un tiempo de recirculación de 10 a 12 h.

Tabla 6. Características del filtro percolador

Parámetro	Valor
Eficiencia	77,8%
Carga Orgánica (L)	0,41 Kg DQO/m ³ día
Carga Hidráulica (q)	0,089 m ³ /m ² día
Caudal (Q)	8,9 mL/min

De acuerdo a las características del filtro percolador se define como un filtro de baja carga, este tipo de filtros se caracterizan por el volumen reducido del tanque y la elevada concentración de biomasa microbiana, presentan además valores generales de carga hidráulica y carga orgánica de 0,4 a 2,5 $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{día}^{-1}$ y 0,08 a 0,32 $\text{Kg DQOm}^{-3}\text{día}^{-1}$ respectivamente; empleando un bajo flujo de recirculación permitió obtener una eficiencia promedio de 78%.

7.4.2. Columnas de suelos utilizadas como biofiltros

En la sección de anexos, tabla A1 y A2 , se encuentran los resultados de la caracterización de los suelos muestreados y se emplearon tablas de interpretación para su caracterización^{37,38}. De acuerdo a resultados los suelos de ají y maíz, tienen una textura franco arcilloso, con pH neutro, y contenidos alto y medio de MO respectivamente; el suelo de tomate es de textura arcilloso-limoso, con un pH ligeramente ácido con contenido medio de MO, sin embargo, su alto contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} en comparación a los otros dos suelos, puede ser un indicativo que fue sometido a un proceso de encalamiento. Conforme a los valores de porosidad encontrados se puede pensar que los suelos presentarían relativamente igual filtración de agua a través de estos, no obstante la textura del suelo de tomate al tener un contenido de arcilla mayor genera una lixiviación menor en comparación a los de Ají y Maíz, en los experimentos se observó que el suelo de tomate presento una menor infiltración generando mayor retención de H_2O en comparación a los otros dos suelos. De forma general poseen condiciones necesarias de humedad, C, P, N, macro y micronutrientes, lo cual favorece y garantiza la presencia de microorganismos.

Tabla 7. Características de las columnas de suelo

Parámetro	Valor
Eficiencia	71,4%
Carga Orgánica (L)	0,36 Kg DQO/ m^3 día
Carga Hidráulica (q)	1,1 m^3/m^2 día
Caudal (Q)	7.0 mL/min

De acuerdo a las características de las columnas de suelo, tabla 7, se define como un filtro de baja carga al igual que el filtro percolador; empleando un bajo flujo de recirculación permitió obtener una eficiencia promedio de 71%. A diferencia del filtro percolador la columna de suelo posee unas dimensiones diferentes a la del filtro percolador generando una mayor carga hidráulica lo que se refiere que el volumen de agua a tratar por metro cuadrado de superficie por unidad de tiempo, es mayor.

7.4.3. Evaluación de la remoción de carga orgánica presente en soluciones de pesticidas previamente fototratadas

La figura 12, muestra la remoción de COT perpetrado por el filtro percolador (FP) y por las columnas de suelos de tomate (CT), Ají (CA), Maíz (CM) y Tomate (CT) para efluentes contaminados con ETU, λ -CHT y mezcla de ambos, fototratados a una Quv de 2,55, 28,44, y 28,44 kJ/L respectivamente.

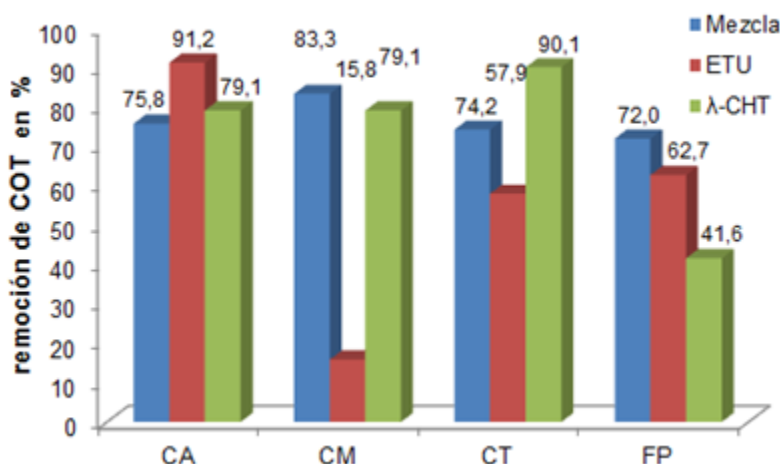


Figura 12. Remoción de COT efectuado por filtro percolador y de suelos para efluentes fototratados, contaminados con ETU, λ -CHT y mezcla a 50 ppm

De forma general se obtienen remociones por encima del 70% para ambos casos, sin embargo para la remoción de la ETU en los suelos CM y CT, la remoción estuvo por debajo del 60% la principal razón se debe a que la ETU y sus productos de degradación son muy solubles en agua y podrían ser arrastrados a una mayor profundidad de modo que se lixivien más fácilmente como también exista posible a lixiviación de materia orgánica del suelo (MOS). De forma general, la dinámica y destino de los pesticidas en el suelo se ve afectado por muchos parámetros, como por ejemplo la temperatura, materia orgánica, equilibrios de sorpción en el suelo, etc., los cuales pueden contribuir de manera significativa en la lixiviación, evaporación o retención de estos en el suelo⁴⁵. Por otro lado la tabla 8 muestra la remoción de los pesticidas en cada uno de los filtros, donde se obtiene una remoción por encima del 90% para la λ -CHT y una remoción variable para la ETU.

Tabla 8. Remoción de los pesticidas en estudio

	ETU (%R)	λ -CHT (%R)	λ -CHT(Mezcla) (%R)
CT	35,3	99,8	98,3
CM	78,0	100	92,9
CA	98,2	100	100
FP	44,4	100	100

Para los casos en el cual el proceso foto-Fenton no sea completo en la degradación total de la ETU, como por ejemplo a una Q_{uv} de 2,55 kJ/L donde se obtiene una degradación del 63,5%, esta es adsorbida en el suelo o en los lodos activados provocado por la interacción entre el contenido de MO, estudios afirman que en el suelo, por ejemplo, ocurren procesos oxidativos con formación del radical $\bullet OH$ que favorecen la degradación de este, revelan también que cantidades aproximadas entre 2 y 200 ppm de ETU en suelo tienen una degradación completa alrededor de 2 a 8 días respectivamente¹⁶. Posteriormente su producto de degradación, la EU, bajo condiciones bióticas se degrada y mineraliza completamente para la formación de CO_2 como se muestra en la figura 13, este mecanismo fue propuesto por los autores Miles, C. y Doerge, D⁴⁴

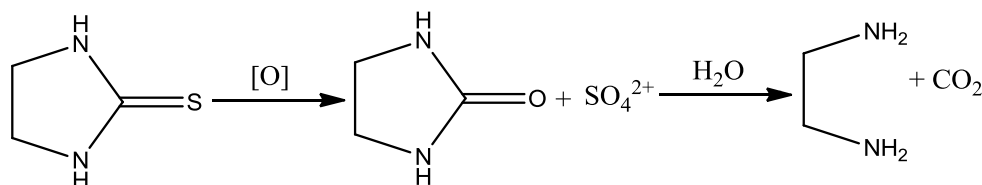


Figura 13. Mecanismo propuesto de la degradación para ETU efectuada por los microorganismos en suelos⁴⁴.

Para el caso de la remoción de la λ -CHT, se debe principalmente a la afinidad de enlace producido por el carácter hidrofóbico del plaguicida y la baja polaridad de la MO presente en el suelo y el lodo fijado sobre el material de soporte del filtro percolador, como también a los minerales de arcilla, específicamente a la polaridad en su superficie, por ejemplo los filosilicatos, entre otros minerales del suelo como el cuarzo, corindón, caolinita y montmorillonita⁴⁶.

De acuerdo a otros estudios la presencia de ciertos metales, como el pH del medio entre otros parámetros asociados al suelo puede aportar en la degradación y la movilidad de la λ -CHT. Por ejemplo, el Cu contribuye en un aumento en la movilidad de la λ -CHT y en la disminución de la degradación por parte de los microorganismos, esto está asociado a la posible formación de complejos con el sustrato y en la combinación de los sitios activos de la enzimas^{47,48}.

Las figuras 14 y 15 muestran que el acople entre el fototratamiento (foto-Fenton) y los filtros genera una remoción total de COT variable para efluentes contaminados con ETU, y por encima del 75% para λ -CHT y mezcla. De acuerdo a esto se infiere que el acople es efectivo para la remoción de COT en aguas contaminadas con pesticidas, sin embargo, el filtro percolador representa una mejor alternativa para ser acoplado con la reacción foto-Fenton, debido a la mayor presencia de microorganismos en éste, capaces de degradar la materia orgánica que se adsorba sobre los lodos.

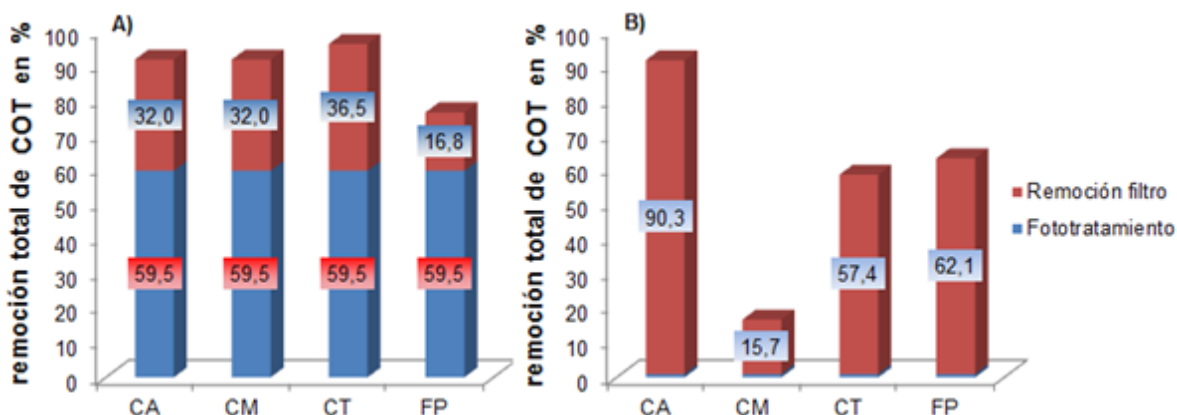


Figura 14. Remoción total de COT para un efluente compuesto de **A)** λ -CHT y **B)** ETU a 50 ppm obtenida por el acople entre la reacción foto-Fenton y los biofiltros.

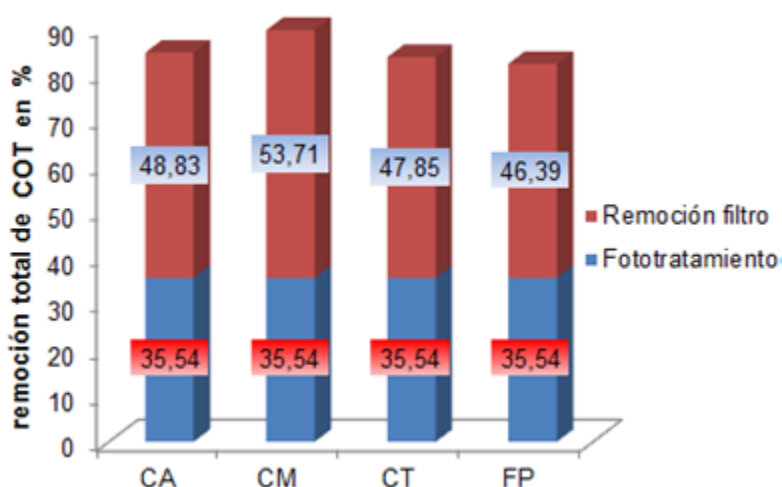


Figura 15. Remoción total de COT para un efluente compuesto de la mezcla de pesticidas a 50 ppm obtenida por el acople entre la reacción foto-Fenton y los biofiltros.

7.5. Tratamiento secuencial foto-Fenton/sistema biológico para la depuración de efluentes reales contaminados con pesticidas a escala real.

A pesar de los resultados obtenidos a escala solar ofrecen un buen indicio de cómo será el comportamiento de los pesticidas cuando sean sometidos al acople reacción foto-Fenton solar/sistema biológico, los estudios siguen siendo a escala laboratorio por la simulación del agua agroindustrial, al igual que muchos reportes encontrados en la literatura la mayoría datan de ensayos a escala laboratorio. Sin embargo pocos artículos que han dedicado su estudio a aplicar este tipo de acoples o secuencias a escala industrial, semi-industrial y aguas residuales han demostrado su efectividad⁹. Por lo tanto se optó por estudiar un efluente real proveniente de cultivos de tomate, donde su contenido de ETU, λ -CHT y COT fue 1,87, 2,47 y 10,68 ppm respectivamente.

De acuerdo con los datos obtenidos, el efluente real fue fototratado hasta un valor de Quv de 27,92 kJ/L en concordancia a que en este valor se obtienen soluciones biotratables. El

estudio fotocatalítico se muestra en la figura 16. Obteniéndose una degradación del 100 y 78,1% para la ETU y λ -CHT, y 57,9% de mineralización. A diferencia del agua preparada en laboratorio con los pesticidas comerciales, se puede decir en un principio que la matriz juega un papel fundamental en la degradación de los analitos ETU y λ -CHT, esta observación se debe conforme a las concentraciones encontradas de los pesticidas en la fuente real, con lo cual se esperaba una degradación total para la λ -CHT y una mayor mineralización, este comportamiento se debe a varios factores⁴⁹, asociados a la matriz de análisis como por ejemplo la presencia de compuestos orgánicos de gran peso molecular y mucho más fácilmente degradables frente a los analitos, como los ácidos húmicos, una turbiedad apreciable debida a las partículas de gran tamaño y coloides. El estudio de remoción de C, como se muestra en la figura 17, arroja valores entre 56,1 y 75,75% de remoción de C, estos valores son bajos frente a los encontrados a 50 ppm, sin embargo la fuente de error está asociada a la baja concentración de C orgánico adicionado en los filtros, lo cual generaba que el agua que fluía a través de estos removiera parte del C presente en la MOS.

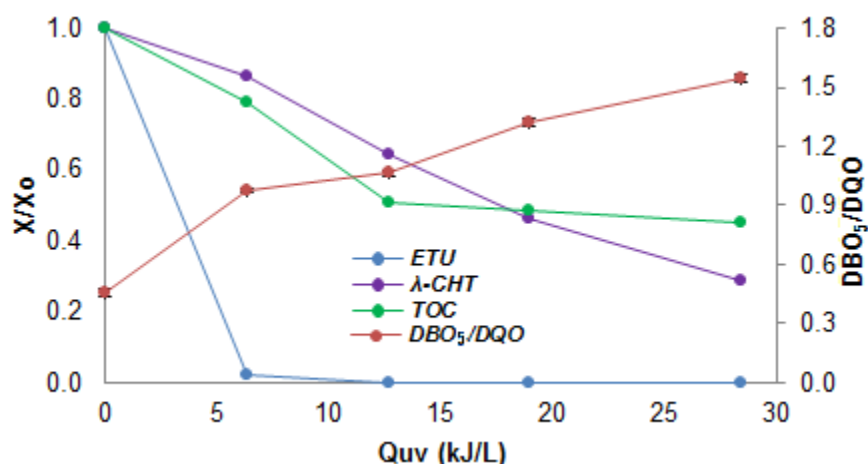


Figura 16. Evolución de la degradación, mineralización y biodegradabilidad de ETU y λ -CHT presentes en un efluente real.

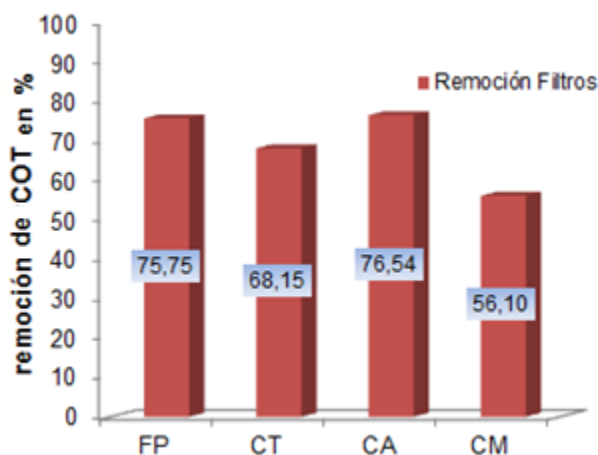


Figura 17. Remoción de COT para el efluente real fototratado por parte de los biofiltros.

La figura 18 muestra el resultado del acople entre la reacción foto-Fenton y los biofiltros, donde se obtiene una eficiencia en la remoción total de MO entre el 80, y un 89% cuando se emplean efluentes reales.

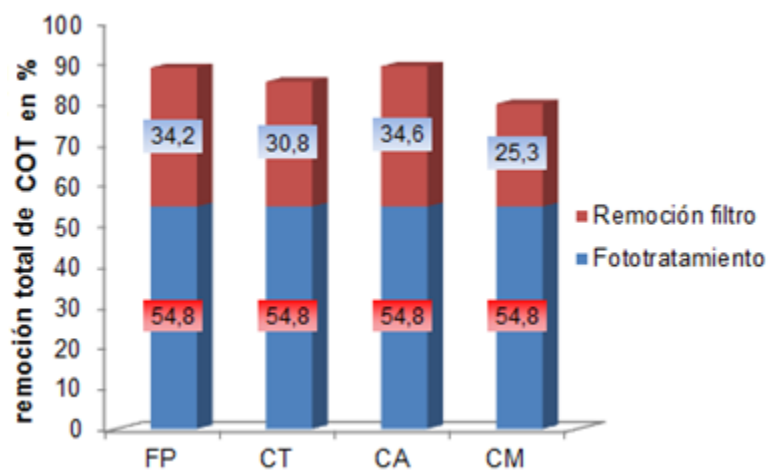


Figura 18. Remoción total de COT para un efluente real obtenida por el acople entre la reacción foto-Fenton y los biofiltros.

8. CONCLUSIONES

- Del estudio fotocatalítico a escala solar a las condiciones de $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y energía acumulada Q_{uv} , se puede decir que la reacción foto-Fenton es efectiva como tratamiento químico, logrando degradaciones por encima del 80% y 50% para la ETU y λ -CHT, mineralizaciones por encima del 40% y el aumento de la biodegradabilidad teórica de efluentes contaminados.
- Del estudio de la biodegradabilidad real, por medio del test de Zahn-Wellens, se estableció que el fototratamiento logra efluentes biodegradables con degradaciones por encima del 70%, posterior a los 8 días de tratamiento biológico, esto se confirma al comparar con la biodegradabilidad de un efluente sin tratar, el cual presenta un carácter biorecalcitrante. Además este resultado permite justificar la reducción de la energía acumulada necesaria para obtener efluentes biodegradables, frente a la propuesta en trabajos previos.
- Los filtros empleados se caracterizaron por ser biofiltros de carga baja y con una eficiencia de remoción de carga orgánica superior al 70%. Lo que permite ser empleados como complemento final para tratar aguas residuales agroindustriales pretratadas con la reacción foto-Fenton a escala solar.
- El acople entre el sistema de oxidación química (foto-Fenton a escala solar) y el sistema de oxidación biológica (Filtros biológicos), es efectivo para la degradación y remoción COT en efluentes sintéticos contaminados con ETU y λ -CHT a concentraciones entre 10 y 50 ppm.
- Al aplicar el acople fotocatalítico/biológico sobre un efluente real contaminado, se pudo garantizar la viabilidad del uso de este tipo de sistemas acoplados para el tratamiento de aguas residuales agroindustriales contaminadas con los pesticidas ETU y λ -CHT, comúnmente aplicados de forma excesiva en cultivos de tomate.

9. SUGERENCIAS

- Al conocer el comportamiento de los parámetros de degradación y biodegradación a escala laboratorio de altas concentraciones de pesticidas con la reacción foto-Fenton, se propone para futuros trabajos disminuir las concentraciones empleadas de Fe^{2+} y H_2O_2 para tratar efluentes agroindustriales contaminados con los pesticidas λ -CHT y Mancozeb, ya que altas concentraciones de H_2O_2 pueden generar complicaciones en el metabolismo de los microorganismos. Además es necesario estudiar la fisicoquímica del efluente real, como su contenido de microorganismos y toxicidad.
- Estudiar parámetros de movilidad de los pesticidas ETU y λ -CHT en el suelo, el primero por su fácil lixiviación y el segundo debido a que contenidos de Cu^{2+} puede favorecer su movilidad en los suelos⁴⁸; como de sus fotoproductos y el tiempo requerido en ser biodegradados por los microorganismos en los diferentes biofiltros.

10.REFERENCIAS

1. EPA, U. S. About Pesticides. Disponible en: <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>. visitado por última vez 26-07-14.
2. Hwang, E. S., Cash, J. N. & Zabik, M. J. Determination of degradation products and pathways of mancozeb and ethylenethiourea (ETU) in solutions due to ozone and chlorine dioxide treatments. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 1341–6 (2003).
3. Ballesteros Martín, M. M., Casas López, J. L., Oller, I., Malato, S. & Sánchez Pérez, J. a. A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **73**, 1189–95 (2010).
4. Blanco, J. & Torrades, F. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chem. Eng.* **240**, 469–475 (2014).
5. Harrison Brody, a, Chou, E., Gray, J. M., Pokyrwka, N. J. & Raley-Susman, K. M. Mancozeb-induced behavioral deficits precede structural neural degeneration. *Neurotoxicology* **34**, 74–81 (2013).
6. He, L.-M., Troiano, J., Wang, A. & Goh, K. Environmental chemistry, ecotoxicity, and fate of lambda-cyhalothrin. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **195**, 71–91 (2008).
7. Malato, S. & Agüera, A. Detoxification of Pesticide in Water Using Solar Photocatalysis. *Pestic. Decontam. Detoxif.* **863**, 113–126 (2003).
8. Minakata, D., Li, K., Westerhoff, P. & Crittenden, J. Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO*) reaction rate constants. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6220–7 (2009).
9. Guieysse, B. & Norvill, Z. N. Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: review of recent progresses and critical assessment. *J. Hazard. Mater.* **267**, 142–52 (2014).
10. Obando, J. Degradación de los pesticidas mancozeb y lambda-cihalotrina mediante el acople del proceso fotofenton con un sistema de biotratamiento y su biocompatibilidad con el suelo a escala de laboratorio. Cali. **2013**. p 69. Trabajo de Grado (Químico). Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Química.
11. Mejia, C. Empleo de un biofiltro para la evaluación de biodegradabilidad de lambda-cihalotrina y mancozeb en agua fototratada. Cali. **2013**. p 80. Trabajo de Grado (Químico). Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Química.
12. Fish, H. Water pollution. *R. Inst. Chem. Rev.* **3**, 105–117 (1970).

13. Van der Werf, H. M. G. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agric. Ecosyst. Environ.* **60**, 81–96 (1996).
14. Katsoulas, N., Boulard, T., Tsiropoulos, N., Bartzanas, T. & Kittas, C. Experimental and modelling analysis of pesticide fate from greenhouses: The case of pyrimethanil on a tomato crop. *Biosyst. Eng.* **113**, 195–206 (2012).
15. Hwang, E. S., Cash, J. N. & Zabik, M. J. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 3127–3132 (2001).
16. Möller, A. & Hansen, A. M. Dynamics of xenobiotic transformation processes in soil systems: A zero-dimensional system model applied to ethylenethiourea. *Appl. Geochemistry* **27**, 1807–1813 (2012).
17. Saltmiras, D. a & Lemley, a T. Degradation of ethylene thiourea (ETU) with three fenton treatment processes. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 6149–57 (2000).
18. Fetoui, H., Garoui, E. M. & Zeghal, N. Lambda-cyhalothrin-induced biochemical and histopathological changes in the liver of rats: ameliorative effect of ascorbic acid. *Exp. Toxicol. Pathol.* **61**, 189–96 (2009).
19. Ansari, R. W. *et al.* Involvement of dopaminergic and serotonergic systems in the neurobehavioral toxicity of lambda-cyhalothrin in developing rats. *Toxicol. Lett.* **211**, 1–9 (2012).
20. Tariq, M. I., Afzal, S. & Hussain, I. Degradation and persistence of cotton pesticides in sandy loam soils from Punjab, Pakistan. *Environ. Res.* **100**, 184–196 (2006).
21. Colombo, R., Ferreira, T. C. R., Alves, S. A., Carneiro, R. L. & Lanza, M. R. V. Application of the response surface and desirability design to the Lambda-cyhalothrin degradation using photo-Fenton reaction. *J. Environ. Manage.* **118**, 32–39 (2013).
22. Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, a. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671–698 (1993).
23. Osorio Vargas, P. A. Evaluación de un sistema fotocatalítico homogéneo combinado con un sistema biológico para el tratamiento de aguas residuales agroindustriales contaminadas con los herbicidas diurón y 2,4-D. Cali. **2007**. p 98. Trabajo de Grado (Químico). Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Química.
24. Fenton, H. J. H. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* **65**, 899–910 (1894).
25. Haber, F. & Weiss, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **147**, 332–351 (1934).
26. Masomboon, N., Ratanatamskul, C. & Lu, M.-C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the fenton process. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 8629–34 (2009).

27. Ahmed, B., Limem, E., Abdel-Wahab, A. & Nasr, B. Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6673–6680 (2011).
28. Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A. & Pulgarin, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **186**, 34–40 (2007).
29. World Bank Group. Introduction to Wastewater Treatment Processes. Disponible en: <http://water.worldbank.org/shw-resource-guide/infrastructure/menu-technical-options/wastewater-treatment>. visitado por última vez 03-11-14.
30. RAMALHO, R. S. A. *Tratamiento de Aguas Residuales*. 472–474 (Reverte, Editorial S.A., 1996). at <<http://books.google.com.co/books?id=30etGjzPXyWC>>
31. Mosteo, R., Sarasa, J., Ormad, M. P. & Ovelleiro, J. L. Sequential solar photo-fenton-biological system for the treatment of winery wastewaters. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 7333–8 (2008).
32. Mendoza-Marín, C., Osorio, P. & Benítez, N. Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments. *J. Hazard. Mater.* **177**, 851–5 (2010).
33. Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Péringer, P. & Pulgarin, C. Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Appl. Catal. B Environ.* **27**, 153–168 (2000).
34. Dean, A. *Water and Wastewater examination manual: Methods for determination of Organics*. CRC press, Florida. 2000. pp 163-174.
35. Zahn, R. & Wellens, H. Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen. *Chem. Zeitung* **98**, 228–232 (1974).
36. Liu, C. *et al.* Removal of H₂S by co-immobilized bacteria and fungi biocatalysts in a bio-trickling filter. *Process Saf. Environ. Prot.* **91**, 145–152 (2013).
37. Linares, L. & Et Al. *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*. 185 (2006).
38. Radojevic, M. & Bashkin, V. N. in *Pract. Environ. Anal.* 266–362 (The Royal Society of Chemistry, 2006). doi:10.1039/9781847552662-00266
39. The Northeast Coordinating Committee for Soil Testing. Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States. Disponible en: <http://extension.udel.edu/lawngarden/1864-2/lawn-garden/soil-health-composting/recommended-soil-testing-procedures-for-the-northeastern-united-states/>. *Northeast. Reg. Publ.* (2011). at <visitado por última vez 26-07-14>

40. Vance, E. D., Brookes, P. C. & Jenkinson, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem.* **19**, 703–707 (1987).
41. García Galvis, J. & Ballesteros González, M. I. Quality Parameters Evaluation For Organic Carbon Determining In Soils. *Rev. Colomb. Química* **34**, 201–209 (2005).
42. Dinçer, A. R. Use of activated sludge in biological treatment of boron containing wastewater by fed-batch operation. *Process Biochem.* **39**, 723–730 (2004).
43. Palmquist, H. & Hanaeus, J. Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *Sci. Total Environ.* **348**, 151–63 (2005).
44. Miles, C. & Doerge, D. Fate of ethylenethiourea in Hawaiian soil and water. *J. Agric. Food Chem.* 214–217 (1991). at <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf00001a044>>
45. Arias-Estévez, M. *et al.* The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* **123**, 247–260 (2008).
46. Oudou, H. C. & Hansen, H. C. B. Sorption of lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate to quartz , corundum , kaolinite and montmorillonite. *Chemosphere* **49**, 1285–1294 (2002).
47. Liu, T. *et al.* Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin. *J. Environ. Sci. (China)* **19**, 1235–8 (2007).
48. Ji-min, X. I. E., Ping-ping, L. I., Jian-gang, H. A. N. & Cheng, S. U. N. Influence of Copper on Transport and Dissipation of Lambda-Cyhalothrin and Cypermethrin in Soils * 1. *Pedosphere* **23**, 395–401 (2013).
49. Zhou, C. *et al.* Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water. *J. Hazard. Mater.* **231-232**, 43–8 (2012).

ANEXOS

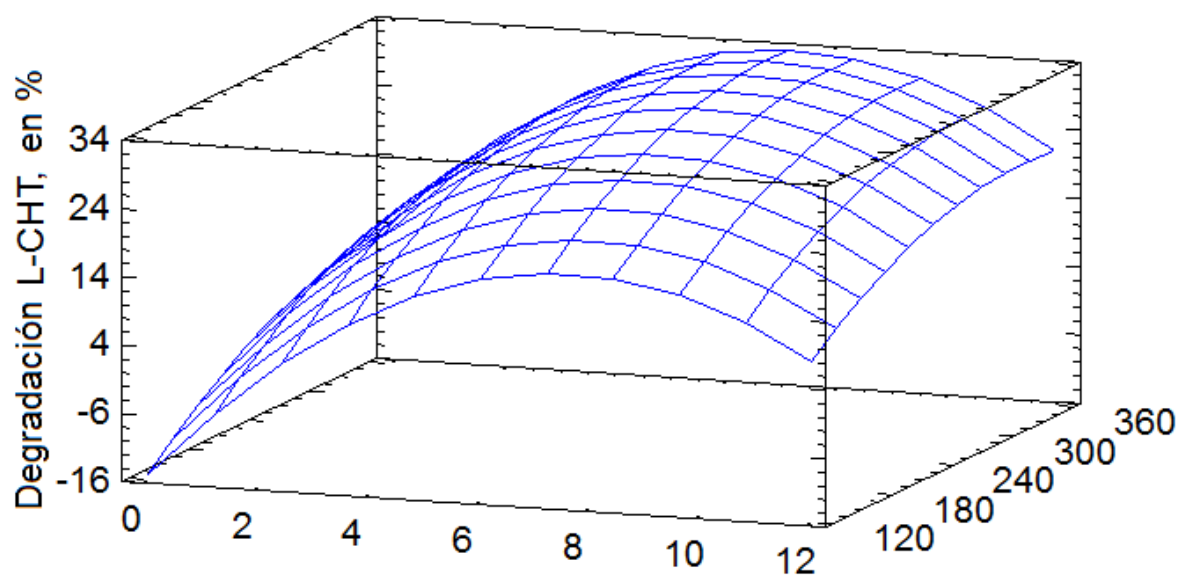


Figura A1. Superficie de respuesta para el DCC del % de degradación de la λ -CHT a 10 ppm.

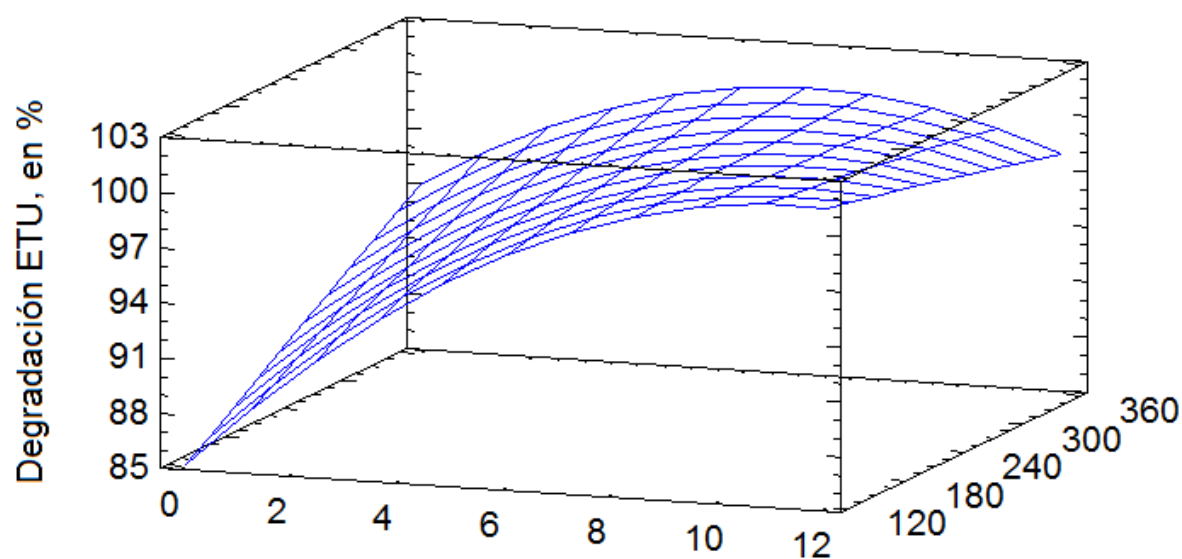


Figura A2. Superficie de respuesta para el DCC del % de degradación de la ETU a 10 ppm.

Tabla A1. Caracterización física y química de los suelos utilizados en los biofiltros.

Parámetro	Suelos		
	Ají	Maíz	Tomate
Arcilla, en %	34	36	43
Arena, en %	36	36	16
Limos, en %	30	28	41
pH	7,19	7,89	5,92
MO, en %	3,04	2,42	2,93
Biomasa microbiana (µg C/g suelo)	42695,88	9770,42	58571,13
Humedad de campo, en %	8,38	11,35	27,00
Humedad higroscópica, en %	8,29	4,48	3,65
Densidad aparente (g/mL)	1,25	1,16	1,10
%Porosidad	51,94	49,60	53,00
P disponible (mg P/Kg Suelo)	475,22	347,73	405,58
CIC (meq/100g Suelo)	6,91	10,70	21,41
N, en %	0,13	0,11	0,14

Tabla A2. Concentración de Macro y Micronutrientes en los suelos.

Concentración de metales (ppm)	Suelos		
	Ají	Maíz	Tomate
Na ⁺	0,51	0,99	0,78
K ⁺	10,83	8,18	5,60
Ca ²⁺	891,03	869,23	1600,85
Mg ²⁺	31,56	39,48	70,63
Al ³⁺	0,40	0,40	1,60
Mn	1,92	2,00	0,95
Fe	333,55	314,84	350,32
Cu	0,92	0,73	1,10
Zn	15,54	15,06	8,87